



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 00 566 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 00 566.0
㉑ Anmeldetag: 11. 1. 94
㉒ Offenlegungstag: 21. 7. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 01 F 11/18
C 09 C 3/08
C 09 K 3/10
C 09 D 11/02
C 09 D 17/00
D 21 H 17/63
C 08 K 3/26
C 08 L 21/00
C 08 K 9/04
A 61 K 9/18
// C 09 C 1/02

DE 44 00 566 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
19.01.93 DE 43 01 257.4

⑦① Anmelder:
Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Aargau, CH

⑦④ Vertreter:
Reinhard, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Skuhra, U.,
Dipl.-Ing.; Weise, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80801
München

⑦② Erfinder:
Strauch, Dieter, Zofingen, CH; Belger, Peter,
Mühlethal, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Naßvermahlung

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Herstellung von natürlichen und/oder synthetischen Carbonaten, insbesondere Calciumcarbonaten, mit hoher spezifischer Oberfläche von über 20 m²/g nach BET/N₂, vorzugsweise 20-50 m²/g nach BET/N₂, durch Naßvermahlung wird diese im Kreislauf durchgeführt, d. h. durch Rückführung des die Mühle verlassenden Produkts in die Mühle so oft, bis das Endprodukt mit der gewünschten spezifischen Oberfläche erreicht ist und daß die Feststoffkonzentration während der gesamten Dauer der Naßvermahlung kleiner oder gleich 24 Gew.-% beträgt. Die Verfahrensprодукte haben überraschend gute Eigenschaften und können in der Kunststoffindustrie, in Dichtungsmassen, in der Gummiindustrie, in Druckfarben, in Kosmetika und Arzneimitteln, in Zigarettenpapier, in Holzlasuren, in Glanzpapier und in Plastisolen verwendet werden.

DE 44 00 566 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 94 408 029/438

7/45

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von natürlichen und/oder synthetischen Carbonaten, insbesondere Calciumcarbonaten, mit sehr hoher spezifischer Oberfläche nach BET/N₂ unter Verwendung einer an sich bekannten Mühle, insbesondere Rührwerkskugelmühle durch Naßvermahlung. Die Erfindung betrifft weiterhin die vorteilhafte Verwendung der Verfahrensprodukte.

Die Naßvermahlung von Carbonaten ist bereits seit langem bekannt. Diese Naßvermahlung ist ein Mahlvorgang unter Verwendung einer Flüssigkeit als Trägermedium, also eine Vermahlung in flüssiger Suspension. Die Naßvermahlung erfordert allgemein für die gleiche Mahlgutmenge einen geringeren Energieaufwand, da die höhere Zähigkeit der Flüssigkeit gegenüber Luft als Trägermedium günstigere Verhältnisse der Kraftübertragung auf die zu mahlenden Teilchen schafft. Gleichzeitig bietet die Naßvermahlung den Vorteil staubfreier Vermahlung.

Die hierfür erforderlichen Mühlen, insbesondere Rührwerkskugelmühlen sind ebenfalls bereits allgemein bekannt. Sie bestehen normalerweise aus einem entweder vertikal oder horizontal angeordneten, zylindrischen Mahlbehälter mit axial schnellaufender Rührwelle, die mit mehreren Rührarmen oder Rührscheiben ausgerüstet ist. Der Mahlbehälter ist mit Sandkörnern, Stahl oder Steatitkugeln oder ähnlichen Mahlkörpern von Abmessungen zwischen einigen Zehnteln bis einigen Millimetern gefüllt. Die Mahlgutsuspension durchströmt den Mahlraum stetig von unten nach oben bzw. von vorne nach hinten und wird durch Druck- und Scherbeanspruchung zwischen den vom Rührer aufgewirbelten Mahlkörpern zerrieben. Der schnellaufende Rührer ist in der Achse angeordnet. Im oberen Teil bzw. im hinteren Teil verhindert ein Sieb oder ein Spalt das Austreten der Mahlkörper. Die Mahlfineinheit hängt ab von der Mahlkörperart und vom Füllungsgrad, vom Durchmesser Verhältnis Mahlkörper zu Teilchengröße des Mahlgutes, von der Mahlgutart, der Art der Rührelemente und der mittleren Verweilzeit der Suspension im Mahlraum.

Aus der US-2,323,550, insbesondere Zeichnung, ist es bereits bekannt, die Übergrößen von dem die Kugelmühle verlassenden Produkt, in die Kugelmühle zurückzuführen mit dem Ziel, Produkte mit der gewünschten spezifischen Oberfläche, von z. B. 20 000 square feet per pound (vgl. dort Seite 4, Zeilen 41, 42) zu erreichen. Dabei wird jedoch nur der Teil der Suspension zurückgeführt, der die angestrebte Teilchengröße noch nicht erreicht hat. Es handelt sich also nicht um eine eigentliche Kreislaufvermahlung. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt bei diesem Verfahren zwischen 30 und 35% (Seite 6, rechte Spalte, Zeilen 51 bis 52).

Aus der europäischen Patentschrift 83112004.3 (Veröffentlichungsnummer 0 115 586) ist ebenfalls bereits ein Verfahren zum Naßvermahlen von natürlichen und/oder synthetischen Carbonaten bekannt. In Spalte 1, Zeilen 8 ff. dieser Druckschrift wird im Einklang mit dem allgemeinen Fachwissen empfohlen, den Feststoffgehalt in der wäßrigen Carbonat-Suspension möglichst hoch zu halten, um eine gute Mahlwirkung zu erreichen.

Aus der GB-1,123,219 und der GB-1,309,074 ist es bereits bekannt, eine wäßrige Calciumcarbonatsuspension zu vermahlen, die einen Feststoffgehalt von mindestens 25 Gew.-% aufweist.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Carbonate, insbesondere natürliche Calciumcarbonate herzustellen, die eine sehr hohe spezifische Oberfläche nach BET/N₂ von über 20 m²/g, insbesondere von 20–50 m²/g aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Naßvermahlung im Kreislauf durchgeführt wird, d. h. durch Rückführung des die Mühle verlassenden Produkts in die Mühle so oft, bis das Endprodukt mit der gewünschten spezifischen Oberfläche erreicht ist und daß die Feststoffkonzentration während der gesamten Dauer der Naßvermahlung kleiner oder gleich 24 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt die Feststoffkonzentration 10–24 Gew.-%.

Vorzugsweise wird die Vermahlung ohne Dispergiermittel durchgeführt. Allerdings können erfindungsgemäß auch Dispergiermittel eingesetzt werden. Die Verwendung von Dispergiermitteln läßt aufgrund niedriger Viskosität eine längere Mahldauer zu. Dadurch ist es möglich, spezifische Oberflächen von über ca. 40 m²/g zu erzielen.

Im Gegensatz zu den Empfehlungen der Fachwelt wird erfindungsgemäß nur eine sehr kleine Feststoffkonzentration von ≤ 24 Gew.-%, vorzugsweise von 22, von 20, von 18, von 16, oder sogar nur von 12 Gew.-% verwendet. Im Gegensatz zum obigen Stande der Technik wird außerdem die gesamte vermahlene und entnommene Suspension wieder eingespeist, d. h. nicht nur ein Teil derselben.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen.

Alle in der vorliegenden Patentanmeldung genannten Feinheitsmerkmale der erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden durch Sedimentationsanalyse im Schwerfeld mit dem SEDIGRAPH 5000 der Firma Micromeritics, U.S.A., bestimmt. Dieses Gerät ist dem Durchschnittsfachmann bekannt und wird weltweit zur Bestimmung der Feinheit von Füllstoffen und Pigmenten verwendet. Die Messung erfolgte in einer 0,1 gew.-%igen, wäßrigen Na₄P₂O₇-Lösung. Die Dispergierung der Proben wurde mittels Schnellrührer und Ultraschall vorgenommen.

Die gemessene Teilchenverteilung wird auf einem X-Y-Schreiber als Durchgangs-Summenkurve dargestellt (siehe z. B. Belger, P., Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker, XVII. FATIPEC-Kongreß, Lugano, 23. bis 28. September 1984), wobei auf der X-Achse der Teilchendurchmesser eines entsprechenden sphärischen Durchmessers und auf der Y-Achse der Anteil an Teilchen in Gew.-% aufgetragen wird.

Die spezifische Oberfläche wurde nach BET entsprechend DIN 66 132 gemessen. Die bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C vorgetrocknete Probe wurde im Thermostaten bei 250°C unter Stickstoffspülung während 1 Stunde ausgeheizt. Die Messung erfolgte mit Stickstoff (N₂) als Meßgas unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

Unter "Feststoffkonzentration" wird der Gehalt an atro (= absolut trocken) Calciumcarbonat in der wässeri-

gen Aufschlämmung verstanden, ausgedrückt in Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Zur Herstellung der Versuchsprodukte wurde ein handelsüblicher Marmor mit einem oberen Schnitt von 15 μm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 2,5 μm als Ausgangsmaterial verwendet.

Mit diesem Ausgangsmaterial wurde eine wäßrige Aufschlämmung mit einer Feststoffkonzentration von 20 Gew.-% hergestellt.

35 l dieser Aufschlämmung wurden in einer handelsüblichen vertikalen Perlmühle mit einem Mahlraumvolumen von 12 l feingemahlen.

Umfangsgeschwindigkeit der Mahlscheiben: 10 m/Sek.

Mahlkugeln: 18 kg Glas-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 1 mm,

Dosierung: 1 l/Min.,

Mahldauer: 15 Durchläufe.

Es wurde kein Dispergiermittel zugesetzt.

Nach 5, 6, 7, 10 und 15 Durchläufen (abgekürzt als "Dl") wurden Proben abgezogen.

Die erreichten Kornfeinheiten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle I

Ver- suche	Kornfeinheit Sedigraph 5000				Spez. Ober- fläche BET/N ₂
	< 2 μm	< 1 μm	< 0,5 μm	< 0,2 μm	
5 Dl	> 99 %	94 %	58 %	18 %	20,2 m ² /g
6 Dl	> 99 %	97 %	65 %	24 %	22,8 m ² /g
7 Dl	> 99 %	98 %	72 %	26 %	24,3 m ² /g
10 Dl	> 99 %	98 %	83 %	31 %	30,7 m ² /g
15 Dl	> 99 %	99 %	93 %	51 %	39,8 m ² /g

Beispiel 2

Mit dem in Beispiel 1 genannten Ausgangsmaterial wurde eine wäßrige Aufschlämmung mit einer Feststoffkonzentration von 18 Gew.-% hergestellt und in der gleichen Perlmühle weitere Versuche durchgeführt.

Vom Beispiel 1 abweichende Versuchsbedingungen:

Umfangsgeschwindigkeit der Mahlscheiben: 12 m/Sek.

Mahldauer: Nach 2 Durchläufen wurde 4 ½ Std. auf Kreislaufmahlung umgestellt.

Nach 2 Durchläufen sowie nach 1, 2, 4 und 4 ½ Std. Kreislaufmahlung wurden Proben gezogen.

Die erreichten Kornfeinheiten sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Versuche	Kornfeinheit Sedigraph 5000			Spez. Ober- fläche BET/N ₂
	< 1 μm	< 0,5 μm	< 0,2 μm	
2 Dl	61 %	25 %	4 %	9,4 m ² /g
+ 1 h	85 %	52 %	16 %	17,2 m ² /g
+ 2 h	90 %	69 %	25 %	21,5 m ² /g
+ 3 h	97 %	79 %	33 %	27,2 m ² /g
+ 4 1/2h	99 %	90 %	39 %	29,0 m ² /g

Dl = Durchläufe

Beispiel 3

Zur Herstellung der Versuchsprodukte wurde ein handelsüblicher Dolomit mit einem oberen Schnitt von 12 μm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 2,1 μm als Ausgangsmaterial verwendet. Mit diesem Ausgangsmaterial wurde eine wäßrige Aufschlämmung von 16 Gew.-% hergestellt und in der gleichen Perlmühle ein weiterer Versuch durchgeführt.

Alle Mahlbedingungen sind mit dem Beispiel 1 identisch.

Nach 2, 5, 10 und 13 Durchläufen wurden Proben gezogen.

Die erreichten Kornfeinheiten sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Versuche	Kornfeinheit Sedigraph 5000			Spez. Ober-
	<1 μm	<0,5 μm	<0,2 μm	fläche BET/N ₂
2 D1	62 %	20 %	1 %	8,5 m ² /g
5 D1	90 %	55 %	15 %	16,0 m ² /g
10 D1	95 %	82 %	29 %	24,2 m ² /g
13 D1	97 %	91 %	40 %	27,1 m ² /g

Beispiel 4

Zur Herstellung der Versuchsprodukte wurde ein handelsüblicher Marmor mit einem oberen Schnitt von 10 μm und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,9 μm als Ausgangsmaterial verwendet. Mit diesem Ausgangsmaterial wurde eine wäßrige Ausschlammung mit einer Feststoffkonzentration von 24 Gew.-% hergestellt und in der gleichen Perlmühle ein weiterer Versuch durchgeführt.

Vom Beispiel 1 abweichende Versuchsbedingungen:

Mahldauer: 19 Durchläufe.

Es wurden vor Mahlbeginn 0,6 Gew.-% (atro/atro) Polysalz S (Na-Polyacrylat von BASF) als Dispergiermittel zugesetzt. "atro" bedeutet "absolut trocken".

Nach 2, 5, 10, 13 und 19 Durchläufen wurden Proben gezogen.

Die erreichten Kornfeinheiten sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Versuche	Kornfeinheit Sedigraph 5000			Spez. Ober-
	<1 μm	<0,5 μm	<0,2 μm	fläche BET/N ₂
2 D1	72 %	30 %	9 %	14,1 m ² /g
5 D1	94 %	53 %	15 %	22,3 m ² /g
10 D1	100 %	85 %	39 %	33,6 m ² /g
13 D1	100 %	92 %	51 %	37,2 m ² /g
19 D1	100 %	100 %	73 %	45,6 m ² /g

Die Verwendung von Dispergiermitteln läßt aufgrund niedriger Viskosität eine längere Mahldauer zu. Dadurch ist es möglich, spezifische Oberflächen von z. B. über 40 m²/g zu erzielen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verfahrensprodukte können vorteilhaft eingesetzt werden in Polymeren, insbesondere in Hart-PVC, in Dichtungsmassen, als halbverstärkende Füllstoffe für die Gummiindustrie, als Füllstoffe für Druckfarben, als Trägersubstanzen für Kosmetika und Arzneimittel und für Zigarettenpapier.

Weiterhin können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verfahrensprodukte vorteilhaft eingesetzt werden für Holzlasuren zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit, als Pigmente für Glanzpapiere und nach ihrer Beschichtung mit Fettsäuren oder deren Salzen (insbesondere Stearinsäure oder Calcium-stearat) als Füllstoffe für Plastisole.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von natürlichen und/oder synthetischen Carbonaten, insbesondere Calciumcarbonaten, mit hoher spezifischer Oberfläche von über 20 m²/g nach BET/N₂, insbesondere von 20—50 m²/g nach BET/N₂ unter Verwendung einer an sich bekannten Mühle, insbesondere Rührwerkskugelmühle durch Naßvermahlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Naßvermahlung im Kreislauf durchgeführt wird, d. h., durch Rückführung des die Mühle verlassenden Produkts in die Mühle so oft, bis das Endprodukt mit der gewünschten spezifischen Oberfläche erreicht ist und daß die Feststoffkonzentration während der gesamten Dauer der Naßvermahlung kleiner oder gleich 24 Gew.-% beträgt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration während der gesamten Dauer der Naßvermahlung 10 bis 24 Gew.-% beträgt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Vermahlung mit oder ohne Dispergiermittel durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration 22 Gew.-% beträgt. 15
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration 20 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration 18 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration 16 Gew.-% beträgt. 20
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration 12 Gew.-% beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierung bei einer Rührwerkskugelmühle mit 12 l Inhalt 1,0 l/min \pm 0,05 l/min beträgt. 25
10. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 in Polymeren, insbesondere in Hart-PVC.
11. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 in Dichtungsmassen. 30
12. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 als halbverstärkende Füllstoffe für die Gummiindustrie.
13. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 als Füllstoffe für Druckfarben.
14. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 als Trägersubstanzen für Kosmetika und Arzneimittel. 35
15. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 für Zigarettenpapier.
16. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 für Holzlasuren zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit.
17. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 als Pigmente für Glanzpapier. 40
18. Verwendung der Verfahrensprodukte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 nach Beschichtung mit Fettsäuren oder deren Salzen, insbesondere Stearinsäure oder Calcium-stearat als Füllstoffe für Plastisole. 45

- Leerseite -